

高分子溶液の微小流動におけるレオロジー

東京大学大学院工学系研究科・教授 土井正男

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究では、基板上の高分子溶液の溶媒蒸発とゲル化に伴う種々の運動（溶媒蒸発にともなう高分子の流れ、高分子と基板のすべり、ゲル化による表面膜の形成と変形）を記述するメソスコピックな物理モデルの構築とその実験的検証を行い、微小領域における高分子液体の流動・変形・拡散の現象を予測するシミュレータを構築することを研究目標とした。

本研究は、インクジェット印刷技術等の工学的応用と関連したテーマであり、溶媒の蒸発によって得られる基板上の高分子薄膜の形状制御を目的としている。したがって、実際の研究においては、まず、様々な実験条件の下に、高分子液滴の乾燥実験を行い、乾燥後に得られる薄膜の制御に重要な因子の抽出を行った。次に、それらの因子に対応する現象に関して、理論、あるいは物理モデルを構築し、数値シミュレーションを行い、実験と比較した。また、それらのモデルのいくつかを統合して、基板上の高分子液滴の乾燥過程を予測するシミュレータを構築した。

2. 研究成果

2-1. 液滴乾燥過程の実験

(1) 接触線の移動を伴う乾燥過程

基板上の液滴の乾燥過程は、流動場、濃度場、あるいは温度場などが関与する複雑な非平衡現象である。その動的な過程は一般に、液相と気相のつくる自由界面や、固体基板、液相、および気相のつくる接触線の移動を伴う。我々は有機溶媒を用いた液滴乾燥の実験において、3段階の動的過程が存在し、接触線が固定された最後の段階が最終的な薄膜の形状を決定していることを見出した[1]。水を溶媒とする場合には、有機溶媒と比べて異常な接触線の運動が観察され、その原因はマランゴニ効果であることを明らかにした[2]。

(2) 接触線が固定されている場合の乾燥過程

我々は、溶質高分子として蛍光ポリスチレンを用い、ガラス基板上に滴下した液滴内部の蛍光強度分布を下面から蛍光顕微鏡で観測すると同時に、液滴側面に設置されたデジタル顕微鏡により液滴の形状を測定することによって、接触線が固定された液滴の乾燥過程における高分子濃度分布の動的測定に成功した。この測定により、高分子の濃度変化が主に移流によるものであることを明らかにした[3]。

できるだけ単純な物理的状況を実現するための制御可能な実験系として、円形の隔壁によって囲まれた基板上に、粘弾性が無視できるような高分子溶液を満たした系を設定し、乾燥実験を行った[4]。この系では接触線を固定したまま溶液の初期体積および初期濃度を変えることができる。また、蒸発速度が遅い溶媒を用いることにより、自由界面付近でのスキン（薄

いゲル状の層)の形成を抑制するとともに、温度不均一による効果を見無視することができる。

このような状況下で、共焦点顕微鏡により乾燥過程における液滴の形状変化を観察した(図1)。その結果、乾燥後の膜厚プロファイル(高分子の空間分布)は、高分子の初期濃度あるいは液滴の初期体積によっていくつかの特徴的な形状をとることがわかった(図2)。溶媒の蒸発により液滴内には中心から接触線の方へ向う流れが生じ、液滴の周辺部では高分子濃度が高くなると同時に粘度が急激に増加する。その結果、表面張力に比べ粘性力が大きくなり液滴形状の緩和が急激に遅くなり、このような形状の変化が生じると考えられる。

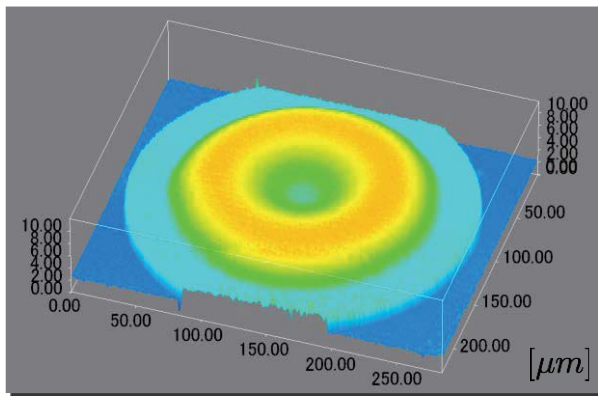


図1: 円形隔壁をもつ基板上的高分子溶液の乾燥後の共焦点顕微鏡像。

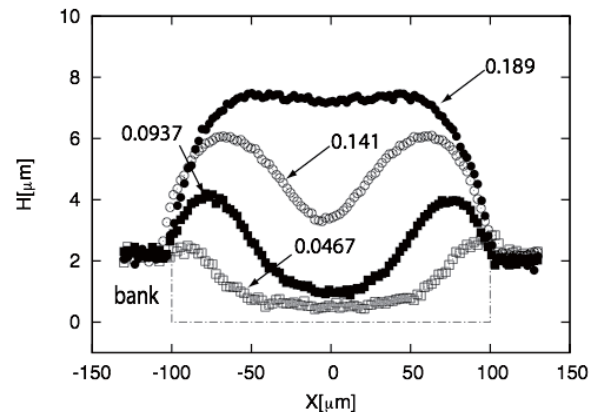


図2: 膜厚プロファイルの初期濃度依存性[4]。

(3) 蒸発速度に対するゲル化の影響

溶媒の蒸発速度は、通常の溶液の場合には、溶媒(あるいは溶質)濃度と気相における溶媒の濃度分布により決まる。ところが、乾燥過程において、溶液相でゲル化を伴う場合、ゲルの弾性効果により溶媒の化学ポテンシャルが変化し、蒸発速度に影響を及ぼす可能性がある。このことを調べるため、化学ゲルと物理ゲルの両方の場合について、架橋密度を変えて溶媒の蒸発速度を測定した[5]。その結果、化学ゲルの場合には、ゲル化によって蒸発速度が大きく低下し、弾性効果が認められた。一方、物理ゲルでは、弾性効果は認められなかった。これは、物理ゲルでは、応力緩和時間が有限の値をもつためであると考えられる。

2-2. 液滴乾燥過程のモデル化

(1) 乾燥後の薄膜形状に関するモデルと解析

前節の円形隔壁をもつ基板上的高分子溶液の乾燥実験では、乾燥後の堆積物(薄膜)の形状は、初期の液滴体積および濃度をパラメータとして変化する。この結果を説明するため、我々は、粘性力に比べ界面張力が大きく、各時刻において界面は平衡形状をとると見なせるような1次元(あるいは軸対称)の系に対し、ゲル化を考慮したモデルを提案し、理論的な考察を行った[6]。乾燥後の薄膜形状に関する初期パラメータ依存性(図1)を明らかにし、実験で得られている結果と定性的に一致することを確認した。

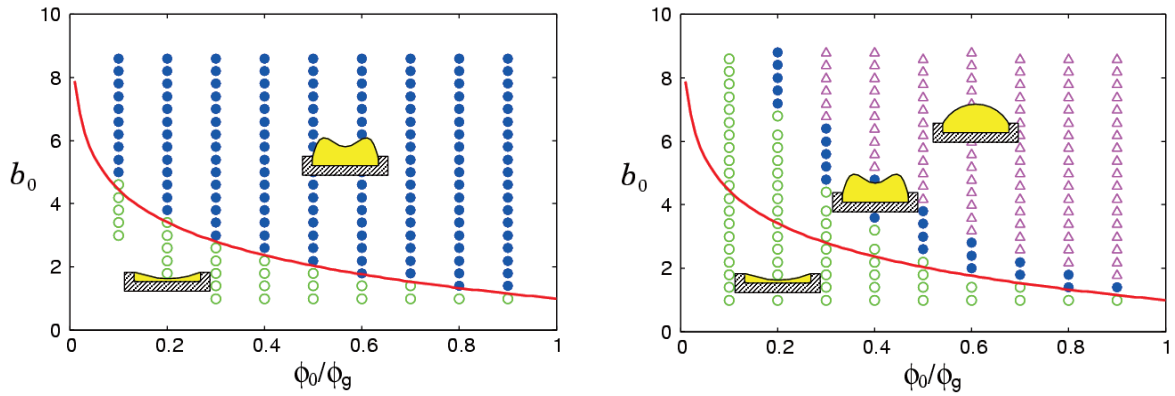


図3： 図中に示した3つのタイプの薄膜形状の初期パラメータ（液滴の高さ b_0 、高分子濃度 ϕ_0 、ゲル化濃度 ϕ_g ）依存性を示す数値計算結果。濃度拡散が無い場合（左）と有限の場合（右）。実線は拡散が無い場合の理論的に得られた相境界[6]。

(2) 液滴乾燥ダイナミクスの気液連成解析

蒸発速度は気相および溶液相の両方の状態により決まるので、液滴の乾燥過程では、両方の相のダイナミクスが結合している。さらに気相と溶液相の界面は時間とともに変化し、溶液相においてはゲル化を伴うので、乾燥のダイナミクスは非常に複雑である。我々は、この問題を気相における溶媒の拡散方程式と液相における移流拡散方程式および液滴形状変化の連成問題としてモデル化し、数値シミュレーションを行った[7]。

図4に我々のシミュレーションによって得られた2つの液滴の乾燥後の形状を示す。このように複数の液滴の乾燥過程では、それぞれの液滴の蒸発速度に非対称性が生じ、それを反映して液滴の乾燥後の形状も非対称となる。

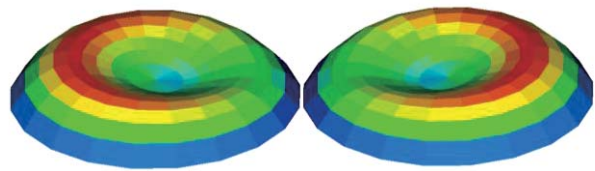


図4： 2つの液滴の乾燥後の形状[7]。

このような非対称性は実験でも観察されており、シミュレーションの結果と定性的に一致している（図5）。このような拡散場を介した液滴間の干渉効果は、我々の連成解析によって初めて明らかにされたものであり、応用上重要な知見である。

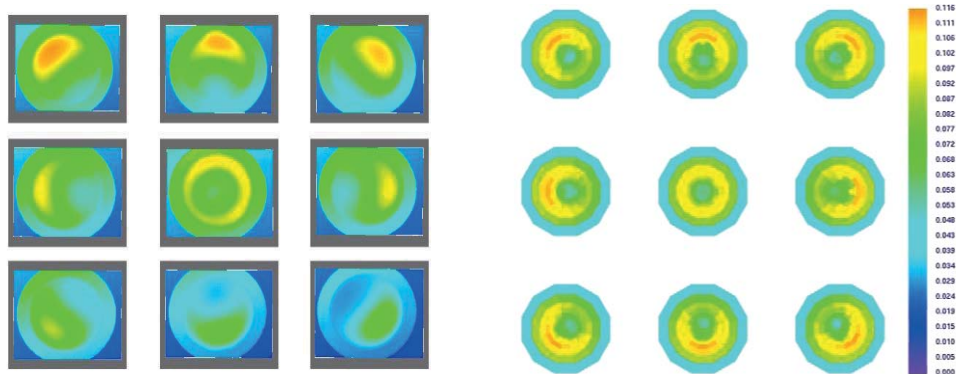


図5： 9個の液滴の乾燥後の形状。実験（左）とシミュレーション（右）の比較[7]。

(3) 皮膜形成のモデル

溶媒の蒸発速度が溶質の拡散に比べて速い場合には、液体表面にゲル状の薄い膜（スキン）が形成される。この現象に対して、協同拡散の概念を用いて簡単な理論的考察を行い、スキンが形成されるための条件を明らかにした[8,9]。また、溶液相のゲル化による弾性効果を考慮し、気相のダイナミクスと結合させることにより、溶媒の蒸発速度が弾性効果によって大きく減少することを示した[10]。これは実験によっても確認されている[4,5]。

2-3. 薄膜形状のコントロール

高分子液滴の乾燥過程においては、液滴内部に生じる外向きの流れによって溶質が輸送されるため、乾燥後に形成される薄膜の厚さに不均一を生じる。工学応用上、このような不均一は好ましくなく、薄膜形状の制御が求められている。我々は、液滴に微量の界面活性剤を添加し、マランゴニ効果によって外向きの流れを相殺することで、薄膜形状の制御が可能であることを示した（図6）[11]。また、乾燥後の（膜厚が不均一な）薄膜を溶媒蒸気にさらし、溶質の再流動化を惹き起こすことによって、膜厚を均一にする方法を提案した[12]。

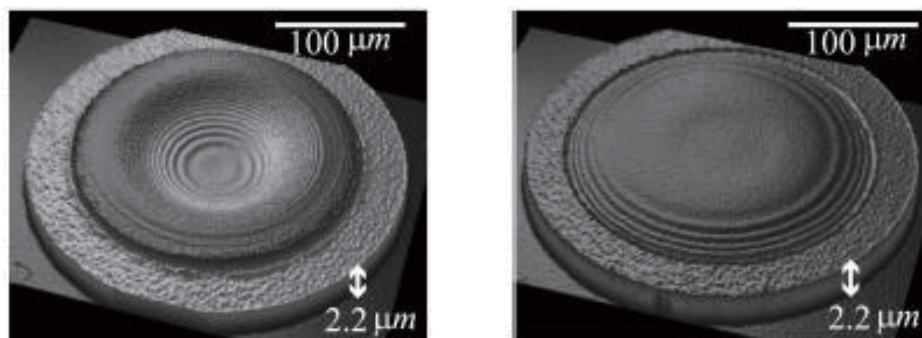


図6：光干渉顕微鏡を用いて得られた円形の隔壁をもった基板上での高分子溶液の乾燥後の表面形状[10]。初期濃度 10%、初期体積 750pL のポリスチレン溶液を界面活性剤添加無しで乾燥させた場合（左）と界面活性剤 0.05% 添加した場合（右）との比較。

<参考文献>

1. T. Kajiya, E. Nishitani, T. Yamaue, and M. Doi, Phys. Rev. E 73, 011601 (2006).
2. T. Kajiya, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux, and M. Doi, Langmuir 25, 6934 (2009).
3. T. Kajiya, D. Kaneko, and M. Doi, Langmuir 24, 12369 (2008).
4. Y. Jung, T. Kajiya, T. Yamaue, and M. Doi, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 031502 (2009).
5. T. Okuzono, N. Aoki, T. Kajiya, and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 094801 (2010).
6. T. Okuzono, M. Kobayashi, and M. Doi, Phys. Rev. E 80, 021603 (2009).
7. M. Kobayashi, M. Makino, T. Okuzono, and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 044802 (2010).
8. T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, Phys. Rev. Lett. 97, 136103 (2006).
9. K. Ozawa, T. Okuzono, and M. Doi, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 8817 (2006).
10. T. Okuzono and M. Doi, Phys. Rev. E 77, 030501(R) (2008).
11. T. Kajiya, W. Kobayashi, T. Okuzono, and M. Doi, J. Phys. Chem. B 113, 15460 (2009).
12. T. Kajiya, W. Kobayashi, T. Okuzono, and M. Doi, Langmuir 26, 10429 (2010).